# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-333848

(43) Date of publication of application: 22.12.1995

(51)Int.Cl.

GO3F 7/038 CO8F299/02 COSG 59/14 GO3F 7/004 G03F GO3F GO3F HO5K HO5K 3/18 H05K 3/28

(21)Application number: 06-123586

06.06.1994

(71)Applicant: WR GRACE & CO

(72)Inventor: KINASHI KEIICHI

SAGAWA HIROSHI

CHIBA REIKO

### (54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

(22)Date of filing:

PURPOSE: To provide the photosensitive resin composition capable of being developed with water and forming a resist film superior in hardness and close adhesiveness and water resistance.

CONSTITUTION: This photosensitive resin composition is composed essentially of an unsaturated epoxy ester compound obtained by esterifying a part of epoxy side groups of an epoxy compound with carboxylic acids and allowing the residue of the epoxy side groups to react with tertiary amines and phosphoric acid or its monoester or diester as the acid components, to form tertiary ammonium salts having phospluoric anions.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

09.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3443165

[Date of registration]

20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and IMPIT are not responsible for any decrees caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### CLAIMS

#### [Claim(s)]

[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim(s)]
[Claim 1] Make the epoxy compound which has an epoxy side [ at least two pieces ] radical in intramolecular react to intramolecular with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and one ethylene nature unsaturated bond, and a part of abovementioned epoxy side radical is asterified. The partial saturation epoxy sets compound which has a partial saturation exter group and an unreacted epoxy side radical is prepared. The unreacted epoxy side radical of this epoxy ester compound Naxt, tortiary amine, And were obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-scid monoester, phosphoric-scid diester, or such mixture. The photosensitive partial saturation ester compound which has a partial saturation ester group and the quarternary-ammonium-salt radical which has a photopolymerization initiator in a list.

[Claim 2] Formula 1: [Formula 1]

[O-GN.GH.—CH.]

the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula and X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — formula CHR1-CR2COOH Œ

it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a methyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula III: — [Formula 3]

the remainder of the unit of the formula [ in / the partial saturation epoxy ester compound whi has the unit of Formula I and the unit of Formula III by changing into the unit of (X,RI, and RZ have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound ] I — formula N: — [Formula 4] ന

Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 – C6 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 – C6 alkyl group, C1 – C6 hydroxyalkyl radical, C1 – C8 alkyl acrylamide radical, or benzyl): It is [Formula 5].

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.... 2007/02/27

JP,07-333848,A [CLAIMS]

3/4 ページ

$$\begin{bmatrix} \text{OCH}_2\text{CHCH}_2 - \hat{N}R^2R^4R^3 - \left[ (O)_{q}^{-p} - (OR^4)_{2-q} \right]_{4,49-4} \end{bmatrix}$$

The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with X, R3, R4, R5, R6, and a have the same semantics as the above among a formula) The unit which is together put a block or in the shape of random, and is expressed with Formula III in a monad 1-14 pieces, It is the photopolymer constituent which 1-14 units expressed with Formula VI exist, and contains the photosensitive partial saturation ester compound characterized by the total number being n pieces, and a photopolymerization initiator. [Claim 4] The photopolymer constituent according to claim 1 or 3 which contains amino resin or block TOISO cyanate further as a curing agent. [Claim 3] Make the apoxy compound which has an epoxy side [ at least two pieces ] radical in intramolecular react to intramolecular with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and one ethylene nature unsaturated bond, and a part of abovermentioned epoxy side radical is esterified. The partial saturation epoxy ester compound which has a partial saturation ester group and an unreacted epoxy side radical is prepared. Next, by making this epoxy ester compound reach with tertiary amine and a phosphoric acid phosphoric-acid monoester, phosphoric-acid dester, or such mixture By changing the epoxy side radical which has a phosphoric-acid anion. The manufacture approach of the photopolymer constituent characterized by preparing the photosensitive partial saturation ester group and the quarternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid alon, and mixing this compound with a photopolymerization initiator. [Claim 6] Formula 115 [Tormula 115]

the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula and X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — formula II: — [Formula 14] CHRI-CR2COOH an

it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a methyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula II: — [Formula 15]

am

the remainder of the unit of the formula [ in / the partial saturation epoxy ester compound which has the unit of Formula I and the unit of Formula III by changing into the unit of (X, R1, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound ] 1 – formula IV: — [Formula 16]  $_{\rm R}^{-1}$  (ID)

Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 – C8 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 – C6 alkyl group, C1 – C6 hydroxyalkyl radical, C1 – C6 alkyl acrylamide radical, or benzyl): It is

(H<sup>0</sup>O)<sub>20</sub>-F-(OH)<sub>0</sub>

(V) The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed with (R6 is C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 6].

The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with X, R3, R4, R5, R8, and a have the same semantics as the above among a formula) It is the photosensitive partial saturation ester compound which it is together put a block or in the shape of random, and 1–14 units as which the unit expressed with Formula III in a monad is expressed in 1–14 pieces and Formula VI exist, and is characterized by the total number being no pieces.

[Claim 3] Formula E [Formula 7]

the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed with (the inside of a formula end X being the parts except the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy resin, and being n=2-15) — form CHR1-CR2COOH an

it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a mothyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper\_type I — formula III: — [Formula 9]

the remainder of the unit of the formula [ in / the partial saturation epoxy ester compound whi has the unit of Formula I and the unit of Formula II by changing into the unit of (X,RI, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound ] I — formula  $VY = (Formula\ II)$ ound which

Tertiary amine and Formula V which are expressed with (X has the same semantics as the above among a formula, R3 and R4 are C1 = C6 alkyl group independently, respectively, and R5 is C1 = C6 alkyl group, C1 = C6 hydroxyalkyl radical, C1 = C8 alkyl acrylamide radical, or benzyl): It is [Formula 11].

The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phosphoria acid, phosphoric-racid monoscett, or phosphoria caid, phosphoria caid, phosphoria caid monoscett, or phosphoria caid ere expressed with (R6 is C1 – C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 12].

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2007/02/27

JP,07-333848,A [CLAIMS]

4/4 ページ

The unit expressed with Formula III and Formula VI which are obtained by making it react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed with (R6 is C1 \_ C8 alkyl group among a formula, and q is 1, 2, or 3): It is [Formula 18].

The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with (X, R3, R4, R5, R6, and q have the same semantics as the above among a formula) The unit which is together put a block or in the shape of random, and is expressed with Formula III in a monad 1-14 pieces, it is the manufacture approach of the photopolymer constituent characterized by for 1-14 units expressed with Formula VI existing, and for the total number preparing the photosensitive partial saturation ester compound whose number is n, and mixing this photosensitive partial saturation ester compound with a photopolymerization initiator.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to the photopolymer constituent containing the
photosensitive partial saturation ester compound which contains an available quarternary—
ammonium—salt radical into coating materials, such as sealing agents, such as electronic parts,
and adhasives, especially the solder resist ingredient for printed circuit board manufacture, etc.,
and the compound concerning a list.

[0002]

more compound concerning a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in chemical resistance, a water resisting property, a mechanical characteristic, adhesion, etc., partial saturation epoy ester resin is mainly used for coatings, and is widely used also as base resin of the fluquefied photograph solder resist ingredient for printed circuit board manufacture. Since the partial saturation epoxy ester resin which carboxylated a part of glycidly side radical can raise the mechanical characteristic and adhesion further by not using an organic solvent at the time of development, and combining with an epoxy resin etc. further, since it is meltable in an alkaline water solution, its resin for liquefied photograph solder resists is especially in use now. However, in case a resin constituent is liquefied, in order to use organic solvents, such as alighatic series ester and an aromatic compound, there is a problem in respect of the effect on an oder, air pollution, and the body etc. [0003] Although the aquosity acrylic resin which the various resin systems using water as a solvent are examined as a solder resist for example, neutralized the carboxyl group with alkali, such as an amine, that such a trouble should be solved recently is proposed, since it is inferior to the thermal resistance of resin, it has not yet resulted in practical use. Furthermore, although the aquosity resin which has the quarternery-ammorium-salt radical to which the epoxy resin was made to react with a carboxylic acid and tertury amine is reported, since there is no organic radical which gives an adhesive property, it is afferior to the adhesive property over a substrate, and a water resisting property is not enough, either.

[0004] [Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly this invention persons developing the new photopolymer constituent which solves the abovementioned trouble. By preparing a photopolymer constituent by using as the base the photosensitive partial saturation ester compound obtained by making the epoxy residue of a partial saturation epoxy ester compound react with tertiary amine and a phosphoric—acid compound Since it is possible to use the water which is satisfactory in respect of safety as a diluent of a resin constituent and the quarternary-ammonium-sult radical and the phosphoric—acid radical are further introduced into the resin system while being able to develop negatives with water after exposure with an activity beam of light it came to complete a header and this invention for the photopolymer constituent excellent in adhesion, the water resisting property; and the mechanical strength being obtained. That is, this invention makes the remainder of the epoxy side radical of the partial saturation epoxy ester compound which esterfiles a part of epoxy side radical of the epoxy compound which has two or more epoxy side radicals with unsaturated carboxylic acid, and is obtained react with a phosphoric acid, phosphoric—acid

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_qije

2007/02/27

1/10 ページ

JP.07-333848.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/10 ページ

The unit expressed with Formula III, and the unit expressed with Formula VI here by having the unit expressed with (X, R3, R4, R5, R6, and q have the same semantics as the above among a formula) it is together put a block or in the shape of random, 1-14 units [1-9] as which 1-14 units expressed with Formula III in a monad are expressed in 1-9 pieces and Formula VI exist preferably, and the total number is n pieces.

[0007] In order to compound the photosensitive partial saturation epoxy ester compound concerning this invention, the epoxy compound which has an epoxy side [at least two pieces] radical in intramolecular is made to react to intramolecular first with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and once othylene nature unsaturated bond, a part of above-mentioned epoxy side radical is esterified, and the partial saturation epoxy ester compound which has a partial saturation ester group and an unreacted epoxy side radical is prepared.

prepared.

[0008] desirable voice — the epoxy compound which can set like and can be used for this reaction and which has an epoxy side [ at least two pieces ] radical in intramolecular — fo 

L — [Formula 25]

(--- as having defined X above among the formula --- it is -- n=2-15 --- it is 2-10 preferably --) it can express.

(— the inside of a formula, and R — hydrogen or a methyl group — it is — n=2-15 — it is n=2-10 preferably —) — the epoxy resin X expressed, i.e., the radical in Formula I, — formula VIII: — [Formula 27]

the compound which is the radical come out of and expressed, for example, a phethe compound which is the radical come out of and expressed, for example, a phenol novolax mold epoxy resin, (REH), and polyglycidyl ether of o-cresol-form aldeyde novolac (RECH3) concrete — the Tohto Kasai make — cresol novolak mold epoxy resin YDCN-704 (RECH3, weight-per-epoxy-equivalent =200, overage molecular weight = 1800), YDCN-702 (RECH3, weight-per-epoxy-equivalent =200, overage molecular weight = 1400), and the Nippon Kayakı make — phenol novolak mold epoxy resin EPPN-201 (REH, weight-per-epoxy-equivalent =1800). average molecular weight = 1300) etc. is mentioned. These epoxy compounds may be mixed and

used in needed. (CO10) as the polymerization nature monocarboxylic acid used for making it react with a part of glycidyl other side radical of this epoxy compound — formula II: — [Formula 28] CHR<sup>I</sup>=CR<sup>2</sup>COOH

monoester, or diester as tertiary amine and an acid component, and relates to the photosensitive partial saturation epoxy ester compound obtained by considering as the quartemary-ammonium-saft radical which has a phosphoric-acid anion, and the photopolymer constituent containing this

sait radical winco mass a prosperior—actio amon, and the procoporymer consoluteric containing this compound. 
[0005] The photosensitive partial saturation epoxy ester compound concerning this invention Make the epoxy compound which has an epoxy side [at least two pieces] radical in intramolecular react to intramolecular with the polymerization nature monocarboxylic acid which has one carboxyl group and one othylene nature unsaturated bond, and a part of abovementioned epoxy side radical is esterified. The partial saturation epoxy ester compound which has a partial saturation ester group and an unreacted epoxy side radical is prepared. Next, the unreacted epoxy side radical of this epoxy ester compound can be prepared by making it react with tertiary amine and a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, phosphoric-acid diester, or such mixture. 
[D006] desirable voice — the photosensitive partial saturation epoxy ester compound which sets like and is applied to this invention — formula ! — [Formula 19]

[Q-D16.CH — CH.]

(— the part excluding  $\{$  the inside of a formula and X  $\}$  the glycidyl ether side radical of the repeat unit of a glycidyl ether mold epoxy rosin — it is — n=2-15 — it is n=2-10 preferably —) — the epoxy compound which has at least two or more units which have the glycidyl ether side radical expressed — formula [1: — [Formula [20]radical expressed CHR<sup>1</sup>-- CR<sup>2</sup>COOH

it reacts with the polymerization nature monocarboxylic acid expressed with (R1 is hydrogen, a mothyl group, or a phenyl group among a formula, and R2 is hydrogen or a methyl group) — making — a part of unit of the upper type I — formula III: — [Formula 21]

the remainder of the unit of the formula [ in / the partial saturation epoxy ester compound which has the unit of Formula II and the unit of Formula III by changing into the unit of (X, R1, and R2 have the same semantics as the above among a formula) is prepared, next / this compound ]1 – formula IV: — [Formula 22] m

(X has the same semantics as the above among a formula. R3 and R4) It is C1 alkyl group preferably, respectively — becoming independent — C1-C8 — R5 — C1-C8 — desirable — C1 — C4 alkyl group, and C1-C8 — desirable — C1 — C4 hydroxyalkyl radical, and C1-C8 — desirable — C1 — C4 alkyl group, and C1-C8 — desirable — C1 — C4 alkyl group, and C1-C8 — desirable — C1 — C4 alkyl group, and C1-C8 — desirable — C1 — C4 alkyl group amine expressed and formula V: — [Formula 23]

(— the inside of a formula, and R8 — C1-C8 — it is C1 - C4 alkyl group preferably, and q is 1, 2, or 3 —) — the unit which is acquired and is expressed with Formula III by making it react with the phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester expressed, and formula VI: — [Formula 24]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2007/02/27

JP,07-333848,A [DETAILED DESCRIPTION]

4/10 ページ

The compound which is expressed with (the inside of a formula, and R1 and R2 are as having given the definition above) and which has an ethylene nature unsaturated bond and a carboxyl group in intramolecular is used, and an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, etc. are mentioned as an example, for example, Moreover, the above polymerization nature monocarboxylic acid and other carboxylic acids may be used together if

needed.
[0011] The ratio of a carboxyl group [ as opposed to an epoxy group in the reaction ratio of the epoxy compound and polymerization nature monocarboxylic acid in this invention ] uses 0.1 to 0.95, and a quantitative ratio which is preferably set to 0.3-0.9. Although a photoresist will worsen if the ratio of the carboxyl group to an epoxy group becomes 0.1 or less, and a photoresist will become good if 0.95 is exceeded on the contrary, since the number of the residual epoxy groups with which a reaction with subsequent tertiary amine and an acid component is presented decreases, while the water development nature of the photosensitive partial saturation ester resin compounded through a reaction with these components falls, it becomes difficult or impossible to dilute the constituent containing this resin and this resin

bywater.
[0012] As a catalyst which can be used in the reaction of the epoxy compound and [0012] As a catalyst which can be used in the reaction of the epoxy compound and polymerization nature monocarboxylic acid in this invention, organic phosphorous compounds, such as amines, such as a totracthylammonium star's picture, dimethyl benzylamine, tributylamine, and an imidazole, a triathyl phosphine, tributylamine, and an imidazole, a triathyl phosphine, tributylamine, and triphenyl phosphine, order to make it easy to react, it is also possible to use a solvent, and it is desirable to use the alcoholic solvent which is comparatively satisfactory in respect of safety, for example, dietrylene glycol monocathyl other, ethylene glycol monocathyl ether, ethylene glycol monocathyl ether, ethylene glycol monocathyl ether, ethylene glycol monocathyl sther, ethylene glycol monocathyl ether, ethylene glycol monocathyl ethylene glycol monocathyl ethylene glycol monocathyl ethylen compound and polymerization nature monocarboxylic acid which were explained above. To voice — like — setting — this esterified unit — formula III: — [Formula 29]

It can express with (the inside of a formula, and X, R1 and R2 are as having given the definition

above). [O14] Next, the partial saturation epoxy ester compound obtained by the above-mentioned reaction is made to react with a phosphoric acid, phosphoric-acid monoester, or phosphoric-acid diester as tertiary amine and an acid component, and it changes into the quarternary—ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion for the residual epoxy group in a partial saturation epoxy ester compound.
[O15] the tertiary amine used in this reaction — desirable — formula IV: — [Formula 30] NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>3</sup> (II)

It can express by (the inside of a formula, and R3, R4 and R5 are as having given the definition It can express by (the inside of a formula, and Hd, R4 and Hd are as having given the definition above). As tertiary amine which can be used, although there is especially no limit, it is a reactant point and dimethylamino alkyls, such as dimethylamino ethanol, a dimethyl butylamine, dimethyl benzylamine, and dimethylaminopropyl acrylamide, are suitable for it. [0016] moreover, the phosphoric acid used as an acid component, phosphoric—acid monoester, or phosphoric—acid diester — desirable — formula V: — [Formula 31]

2007/02/27

$$(R^{\dagger}O)_{3m} - P - (OH)_{\alpha}$$
 (V)

It can express with (the inside of a formula, and R6 and q are as having given the definition

[0017] As a phosphoric-acid compound which can be used concretely Phosphoric [0017] As a phosphoric-acid compound which can be used concretely Phosphoric-acid monoally lester, such as a phosphoric acid, phosphoric-acid monobutyl ester, and phosphoric-acid monobutyl ester, and phosphoric-acid monobutyl ester, and phosphoric-acid monobutyl ester, and phosphoric-acid monobutyl ester and phosphoric-acid diadityl ester such as phosphodi-ethyl ester, diadityl phosphate ester, and phosphoric-acid diadityl ester or such mixture, for example, mixture of phosphoric-acid monocutyl ester and phosphodi-ethyl ester thmixture (for example, the product made from the Johoku chemistry, JP-504) of (the product made from the Johoku chemistry and JP-502), phosphoric-acid monobutyl ester, and dibutyl phosphate ester etc. is mentioned, and these are independent — or it can mix and use. [ for

example, I [0018] As for the quantitative ratio of each reaction component in this reaction, i.e., a partial saturation epoxy ester compound, tertiary amine, and a phosphoric-acid compound, it is desirable to make it the ratio of the residual epoxy group in a partial saturation epoxy ester compound, the amine group of tertiary amine, and the phosphoric-acid radical of a phosphoric-acid compound set to 1:1:0.5-1. Here, the quantitative ratio of a phosphoric-acid radical has a slow reaction rate at 0.5 or less, and since side reaction tends to occur, it is not desirable at one or more. 70 degrees C of reaction temperature are desirable from a room temperature, and it has long duration for a reaction below at a room temperature, and resin tends to gold it during a reaction above 70 degrees C. The terminal point of a reaction can be checked by disappearance of the epoxy peak by IR.

(0019) By this reaction, the residual epoxy group in a partial saturation epoxy ester compound is changed into the quarternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion. the quarternary-ammonium-salt radical which has this phosphoric-acid enion — desirable — formula quarternary-ammon VI: — [Formula 32]

It can express with <BR> (the inside of a formula, and X, R3, R4, R5, R6 and q are as having given the definition above).

[0020] The photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention obtained

given the definition above).

(D020) The photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention obtained by the above-meritioned reaction. The unit which has the partial saturation esterification epoxy side radical preferably expressed with Formula III. The unit which has the quarternary-ammonium-salt radical which has the phosphoric-acid arion preferably expressed with Formula VI It is what combines random or in the shape of a graft, and it has. The number of each units per molecule. The number of 1–14 units in which 1–14 units which have a partial saturation esterification epoxy side radical have the quarternary-ammonium-salt radical which has 1–9 pieces and a phosphoric-acid anion preferably is 1–9 preferably.

[0021] Since the photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention obtained by the above-mentioned reaction has the quarternary-ammonium-salt radical which shows the photopolymerization nature which was excellent since it had the partial saturation ester side radical, and has a phosphoric-acid anion, it is excellent in water subublity.

[0022] The photopolymer constituent concerning this invention can be prepared by mixing a photopolymerization initiator to the photosensitive partial saturation ester compound concerning this invention. As a photopolymerization initiator which can be used in the photopolymer constituent of this invention for example, the quinones like 2-ethyl arthraquinone, 2-butyl anthraquinone, and octamethyl anthraquinone alpha-ETRARUD oil alcohols and ether like the benzoin ether, the PISARO in other, and the ASHIROI ether, Ketones, such as a – diethoxy acetophenone, benzophenone, and alpha-phenyl benzoin, alpha, and alpha-alpha, alpha, alpha-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2007/02/27

5/10 ページ

JP,07-333848,A [DETAILED DESCRIPTION]

7/10 ページ

to a substrate, the water resisting property, and the mechanical strength is given.

[0028]
[Example] A synthetic example, an example, and the example of a comparison explain the desirable mode of this invention further below at a detail. These do not show the embodiment of this invention and this invention is not limited by these publications. [0029] (Composition of a partial saturation epoxy ester compound)
(Synthetic example 1) After dissolving cresol novolak mold epoxy resin YDCN-702 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent =200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylener-epoxy-equivalent =200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylener-epox-equivalent =200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylener-epox-equivalent =200 details = 10,05 as pohymerization inhibitor, 61.2g [of acrylic acids ] (0.85 mols) and attracthylarmornium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the elocholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 414.7g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=0 absorption of an ester group was observed to the 1730cm-1 neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.15 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured according to 7238 to tration of the residual epoxy group of a product was measured according to 7236 to

JIS1988 law. (D030) (Synthetic example 2) After dissolving crosol novolak mold epoxy resin YDCN-704 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent =200, mean molecular weight = 1800) 200g in diethylene-glycol-monoethyl-ether I 50g and adding hydroquinone 0.05g as polymorization irribitor, 57.5g ( of acrylic acids I) (0.8 mols) and tetraethylammonium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the ecid number was set to 0. The liquefied product of 411.1g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=O sbeoption of an ester group was observed to the 1730cm-1 neighborhood as a result of IR analysis, it was 0.20 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 1.

absorption of an ester group was observed to the 1730cm-1 neighbornood as a result or in analysis. It was 0.20 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 3. After dissolving phenol novolak mold epoxy resin EPPN-201 (Nippon Kayaku make, weight-per-epoxy-equivalent =180, mean molecular weight = 1300) 180g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 100g and adding hydroquinone 0.05g as polymerization inhibitor, 57.5g [ of acrylic acids ] (0.8 moles) and tetraterthylammonium star's picture 2.8g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction thrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was set to 0. The liquefied product of 340.9g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=0 absorption of an ester group was observed to the 1730cm-1 neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.20 mols when the concentration of the residual epoxy group of a product was measured like the synthetic example 1. [0032] (Synthetic example 4) After dissolving cresol novolak mold epoxy resin YDCN-702 (Tohto Kasei make, weight-per-epoxy-equivalent-200, mean molecular weight = 1400) 200g in diethylene-glycol-monoethyl-ether 150g and adding hydroquinone 0.0g as polymerization inhibitor, 70.58g [ of acrylic acids ] (0.98 mole) and totracthylammonium star's picture 3.5g was added, and the acrylic-ized reaction was performed at 90 degrees C, blowing air. By using a phenolphthalein as an indicator, the terminal point of a reaction titrated with the alcoholic potassium hydroxide, and was made into the point that the acid number was act to 0. The fiquefied product of 424.1g light brown was obtained (100% of yield). The peak based on C=0 absorption of an ester group was observed to the 1730cm-1 neighborhood as a result of IR analysis. It was 0.02 mols when the concentration of the residual epoxy group of a

ammonium-salt radical) (Synthetic exemple 5) To 414.75g of partial saturation epoxy ester compounds obtained in t synthetic example 1 Dimethylamino ethanol 13.35g and 4.95g of phosphoric acids are added.

dimethoxy-alpha-morpholino-methylthio phenyl acetophenone and a diethyl thioxan ton, are mentioned. Independent or two kinds or more can be mixed and used for these, the amount of this photopolymerization initiator used — a photosensitive partial saturation ester compound — receiving — 1 – 50 weight section — it is 2 – 20 weight section preferably.

[0023] Moreover, in the photopolymer constituent of this invention, it is the purpose which raises more the adhesion of a constituent, a water resisting property, and a mechanical strength, and amino resin or block TOISO cyanate can be included as a heat-curing agent. Here, amino resin is

anintial condensate which an aldehyde is made to react to amino-group content compounds, such as a melamine, a urea, and benzoguanamine, and is obtained, and trimethyloimelamine, a tetra-methyloi melamine, a hexa methyloi melamine, o hexamethoxy methyloi melamine, Sanwa Chemical melamine resin, trade name:MMY-30, MMY-30M, MMY-22, MX-025, MX-031, MX-041, etc.

such as a melamine, a urea, and benzoguanamine, and is obtained, and trimethylolmelamine, a tetra-methylol melamine, a hoxa methylol melamine, a netwylol melamine, a methylol melamine me

[U027] Effect of the Invention] Since the photopolymer constituent concerning this invention manufactured as mentioned above contains the quarternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric—acid anion and use of water development and aqueues intermediation is possible for it, while the problem in fields, such as effect on the odor which had become a problem by the wentional solder mask, air pollution, and the body, is solved, coating excellent in the adhesion

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2007/02/27

JP,07-333848,A [DETAILED DESCRIPTION]

8/10 ページ

Make it react at 50 degrees C for 24 hours, and the residual epoxy group of an epoxy ester compound is made to react. 433.0g of partial saturation epoxy ester compounds containing the epoxy ester side radical concerning this invention and the quarternary-ammonium-salt radical which has a phosphoric-acid anion was obtained as a liquefied product of light brown (1003 of yield). When the product was applied to IR analysis, the absorption of the 910cm<sup>-1</sup> neighborhood based on an epoxy group had disappeared completely. This generation compound is called a compound 1. This compound was able to be diluted bywater. [D034] Hereafter, as shown in Table 1, combining the partial saturation epoxy ester compound obtained in the synthetic examples 1-4, various amines, and a phosphoric-acid compound, the residual epoxy group of a partial saturation epoxy ester compound was made to react, and compounds 2-7 were obtained. [D035] [Example 1) the 428.1g compound 1 — the photopolymerization initiator IRUGA cure 907 (the G0s-Geigy make —) an alpha and alpha-dimethoxy-alpha-morpholino-methylthio phenyl

compounds 2–7 were obtained. [0033] [Example 1] the 428.1g compound 1 — the photopolymerization initiator IRUGA cure 907 (the Gba-Geigy make —) an alpha and alpha'-dimethoxy-alpha-morpholino-methylthio phenyl acctophenone and DETX (the Nippon Kayaku make —) a diethyl thioxan ton — respectively — 23g and 2.3g — further — as a curing agent — amino resin fmade in Sarwa Chemical —) 24g of derivatives of the condensate of MW-30 melamine and formaldehyde, as a curing catalyst — as 2g [ of Para toluenesulfonic acid ], and trimethyldeprogene tricerylate (Toagosai make, M-309) 24g, and a defoaming agent — silicone oil (Toshba Silicone make, TSA-750S) 5g — in addition, the photopolymer constituent concerning this invention was prepared. [0036] (Examples 2–5, examples 1 and 2 of a comparison) The various photopolymer constituents hereafter applied to this invention similarly using the various components shown in Table 2 were prepared, and each property was evaluated. On the printed circuit board, used the screen printer, applied the prepared photopolymer constituent by 20–30 micrometers of thickness, it was made to dry at 80 degrees C for 20 minutes, and the resist layer was formed. Negatives were developed by carrying out UV exposure through the negative film stuck on the resist layer (exposure conditions: 500 mg/cm2), and carrying out the spray of the unexposed part by the pressure of 2kg/cm2 using tap water. Furthermore, heat curing of the generated image was carried out at 150 degrees C for 30 minutes. The pencil degree of hardness of the obtained image hit the Mitsubishi uni-pencil with which degrees of hardness differ against the resist film, scratched it, and asked for it with the degree of hardness by which a blemish is made on a film front face. Adhesion was evaluated by counting the grid which performed the cross cut, tore off after sticking the usual cellophane tope, and was not torn off ameng 100 grids. The water resisting property (boiling test) was evaluated by carrying out check-by-looking inspection of the

[0038] [Table 1]

表 1 リン酸熔イオンを育する第4級アンモニウム総基を育する 不動物エポキシエステル化合物の合成

	化合物1	化合物2	化台铁3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物
不強的エポキシ							
エステル(2)							
合成例1	414.75	414. TS					414.75
合放例2			411, 15	411.15			
合成例3					340.45		
合政例 4						424.11	
アミン(g)							
アミン1	13, 35	13.35	17. 8		17.8	1.78	13.35
7122				28. 4			
リン酸化合物(2)							
リン酸1	4.95						
リン酸 2		15. 15		20. 2	20. 2	2.02	
リン酸3			10. D				
阶融(2)		_					9.0
反応条件				50°C/3	梅間	444	

注:アミン1=ジメチルアミノエタノール アミン2=ジメチルアミノプロピルアクリルアミド リン酸1=リン酸

ッン映2 = リン酸セノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルとの混合物、 P-502(吹沈化学型、独領 553 105g/g) リン酸3 = リン酸モノエチルエステル

[Table 2]

改2: 応光性製造組成物の配合と特性

			比較例				
	1	2	3	4	5	1	2
不飽和エポキシ	化合物1	化合物2	化合物3	化合物体	化合物5	化合物6	化合物
エステル(g)	428. 1	433.05	443.25	449. 15	459.71	427. 91	437. L
光波合网络刺(2)					.,,		
4 N#+= 7907	23	23	23	23	23	23	23
DETX	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
流流剂(2)				,*			
TSA-750S	5	5	5	5	5	5	5
アミノ製酸(g)							
107-30	24	24		0	0	24	24
WF-22			24				
プロックト	0	0	0	30	0	0	0
イツシアネート(g)							
硬化抽媒(g)							-
PTS	2	2	2	0	.0	2	2
18-399(g)	24	0	24	24	24	24	24
水現像性(30秒)	贷仟	良好	郎	段好	AFF	不良	良好
水港教性	良肝	良奸	良好	点好	良好	不良	BH
始軍要次	421	43	43	411	419	43	47
度質性	100	100	100	100	100	100	50
(クロスカット/100)							
激游試験(100°C/1b)	為奸	DIF	BH	<b>AH</b>	良好	良好	不真
							(4 ( n)
イルガキュア907ッテノ	マガイギー	St. a. a-	ジメトキ	ソーローモル	<b>キリノー</b>		
yt 4	トルチオフ	==NT	とトフェノ	ν;			
DETX=日本化高額、ジェ	・テルチオ	キサント:	<b>,</b>				
TSA-750S - 東芝シリコ	ーン跳し	リコーン	tin):				
期-30=三和ケミカル3	スメラミ	レとホルム	アルデヒ	との結合	物の誘導	<b>*</b> :	
湖-22-三和ケミカルを	スメラミ	とホルム	アルデヒ	ドとの報合	皆の誘導	<b>*</b> :	
プロックトイソシアネ	-1-8	はポリウレ	タン工業	d, 204.	- P. M. 7	ーナル	
	()	タレンツ-	1 727	*	7): '		
	wh >10.						
PISーペラトルエンスル							

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2007/02/27

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2007/02/27

## **EUROPEAN PATENT OFFICE**

## **Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER

: 07333848

PUBLICATION DATE

22-12-95

APPLICATION DATE

: 06-06-94

APPLICATION NUMBER

06123586

APPLICANT: WRGRACE & CO;

INVENTOR: CHIBA REIKO;

INT.CL.

: G03F 7/038 C08F299/02 C08G 59/14 G03F 7/004 G03F 7/027 G03F 7/027 G03F

7/031 H05K 3/00 H05K 3/18 H05K 3/28

TITLE

: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the photosensitive resin composition capable of being developed with water and forming a resist film superior in hardness and close adhesiveness and

water resistance.

CONSTITUTION: This photosensitive resin composition is composed essentially of an unsaturated epoxy ester compound obtained by esterifying a part of epoxy side groups of an epoxy compound with carboxylic acids and allowing the residue of the epoxy side groups to react with tertiary amines and phosphoric acid or its monoester or diester as the acid components, to form tertiary ammonium salts having phospluoric anions.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

## XP-002415425

(C) WPI / Thomson

AN - 1996-082737 [09]

AP - JP19940123586 19940606; [Previous Publ JP7333848 A 00000000]

PR - JP19940123586 19940606

TI - Water developable photosensitive resin compsn. - contains photopolymerisation initiator and photosensitive unsatd. ester cpd., and used for encapsulating electronic parts

IW - WATER DEVELOP PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION CONTAIN
PHOTOPOLYMERISE INITIATE UNSATURATED ESTER COMPOUND ENCAPSULATE
ELECTRONIC PART

PA - (GRAC ) GRACE & CO-CONN W R

PN - JP7333848

A 19951222 DW199609

JP3443165B2

B2 20030902 DW200358

PD - 1995-12-22

DC - A21 A89 G06 L03

- P84

- AB Resin compsn. contains photopolymerisation initiator and photosensitive unsaturated ester cpd., having unsaturated ester gp. and quaternary ammonium base, contg. phosphoric anion. The compsn. is prepd. by reacting epoxy cpd., having at least two epoxy gps. in a molecule, with polymerisable mono-carboxylic acid, having one carboxy gp. and one ethylenic unsaturation in a molecule, to esterify a part of the epoxy side gp., to form unsaturated epoxy-ester, contg. unsaturated ester gp. and non-reacted epoxy side chain, and then reacting the non-reacted epoxy side chain with tertiary amine and phosphoric acid, mono-ester of phosphoric acid, di-ester of phosphoric acid or mixts. of these.
  - USE :

The resin compsn. is suitable for encapsulating electronic parts, etc. or for coating material or solder resist for printed circuit boards.

- ADVANTAGE :

The compsn. can be developed by water, after exposure, and can be diluted with water before use, and at the same time gives cured product, which has excellent adhesion, water resistance and mechanical strength.

Page 1

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平7-333848

(43)公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI ·	技術表示簡所
G03F 7/038	5 0 1	/// 11E-2:m · ]	• •	汉阳红水园外
C 0 8 F 299/02	MRV		·	
C 0 8 G 59/14	NHB			
G 0 3 F 7/004	503			
7/027	503			
17021	302	審査請求	未請求。請求明	頁の数6 OL (全 12 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平6-123586		(71)出願人	590001706
				ダブリュー・アール・グレース・アンド・
(22)出願日	平成6年(1994)6月	∃6日		カンパニーーコーン
				W R GRACE & CO-CONN
				アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-
				7794, ニューヨーク, アベニュー・オブ・
				ジ・アメリカス 1114
			(72)発明者	木梨 恵市
-				神奈川県海老名市国分寺台1-13-12
			(72)発明者	寒川博司
				神奈川県厚木市毛利台3-3-11
			(72)発明者	千菜 玲子
				神奈川県厚木市飯山2854-1
			(74) (DIN 1	弁理士 湯浅 恭二 (外5名)

### (54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

### (57)【要約】

【目的】 水で現像することができ、硬度、密着性、耐水性に優れたレジスト膜を形成することができる感光性 樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明に係る感光性樹脂組成物は、エポキシ 倒基の一部をカルボン酸でエステル化した不飽和エポキシエステル化合物のエポキシ側基の残りを、第3級アミン及び酸成分としてリン酸又はリン酸モノエステル若しくはジエステルと反応させてリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とすることによって得られる不飽和エポキシエステル化合物を含むことを特徴とするものである。

1

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルポキシル基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノカルポン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製し、次に、該エポキシエステル化合物の未反応のエポキ\*

о-сн<sub>2</sub>сн-сн<sub>2</sub>

\*シ側基を、第3級アミン、及び、リン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステル又はこれらの混合物と反応させることによって得られた、不飽和エステル基とリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とを有する感光性不飽和エステル化合物、並びに光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 式1:

[化1]

(1)

(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であり、 $n=2\sim15$ である)で表されるグリシジルエーテ※

CHR1=CR2COOH

(式中、 $R^1$ は水素、メチル基又はフェニル基であり、 $R^2$ は水素又はメチル基である)で表される重合性モノカルボン酸と反応させて、上式 I の単位の一部を式II  $\star$  20

※ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキ シ化合物を、式II:

[化2]

(II)

★I: 【化3】

OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OCOCR<sup>2</sup>=CHR<sup>1</sup>

(III)

(式中、X、R¹及びR²は上記と同一の意味を有する)の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製☆

NR3R4R5

(式中、Xは上記と同一の意味を有し、 $R^s$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり、 $R^6$ は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  ヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキルアクリルアミド基又はペンジル基である)で表される第3級アミン及び式V:

☆し、次に、該化合物における式 I の単位の残りを式 IV: 【化4】

(IV)

30 ◆ (式中、R<sup>6</sup>はC: ~C₃アルキル基であり、qは1、2 又は3である)で表されるリン酸、リン酸モノエステル 又はリン酸ジエステルと反応させることによって得られ る、式IIIで表される単位と式VI:

[化6]

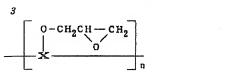
[(£5]  $(R^{6}O)_{3-q} - P - (OH)_{q}$  (V)  $OCH_{2}CHCH_{2} - NR^{3}R^{4}R^{5} \cdot \left[ (O)_{q} - P - (OR^{6})_{3-q} \right]_{0.05-1}$  (Y)

(式中、X、R³、R¹、R¹、R⁵、R°及びQは上記と同一の 意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式II Iで表される単位と式VIで表される単位とは、ブロック 又はランダム状に組合わされており、一分子中におい て、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表され る単位は $1\sim14$ 個存在しており、その合計数はn個であることを特徴とする感光性不飽和エステル化合物。

【請求項3】 式1:

[167]

-590-



(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰 り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であ り、 $n=2\sim15$ である)で表されるグリシジルエーテ\* \*ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキ シ化合物を、式II:

(II)

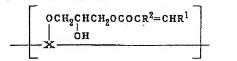
(I)

[48]

CHR1=CR2COOH

(式中、R<sup>1</sup>は水素、メチル基又はフェニル基であり、 10×1: R<sup>2</sup>は水素又はメチル基である)で表される重合性モノ カルボン酸と反応させて、上式 I の単位の一部を式 II ※

[化9]



(III)

(式中、X、R'及びR'は上記と同一の意味を有する) の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの 単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製 ★20

★し、次に、該化合物における式 I の単位の残りを式IV: 化10]

NR3R4R5

(式中、Xは上記と同一の意味を有し、R3及びR1は、 それぞれ独立して、C1~C6アルキル基であり、R5は C:~C。アルキル基、C:~C。ヒドロキシアルキル基、 C1~C6アルキルアクリルアミド基又はベンジル基であ る) で表される第3級アミン及び式V:

☆ (式中、R<sup>6</sup>はC·~C<sub>1</sub>アルキル基であり、qは1、2 又は3である)で表されるリン酸、リン酸モノエステル 又はリン酸ジエステルと反応させることによって得られ る、式IIIで表される単位と式VI:

(化12]

【化11】

$$(R^{0}O)_{3-q} - P - (OH)_{q}$$

(式中、X、R3、R1、R6、R6及びqは上記と同一の 意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式II Iで表される単位と式VIで表される単位とは、プロック 又はランダム状に組合わされており、一分子中におい 40 し、次に、該エポキシエステル化合物を、第3級アミ て、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表され る単位は1~14個存在しており、その合計数はn個で あることを特徴とする感光性不飽和エステル化合物と、 光重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物。

【請求項4】 硬化剤として、アミノ樹脂又はプロック トイソシアネートを更に含む請求項1又は3に記載の感 光性樹脂組成物。

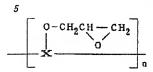
【請求項5】 分子内に少なくとも2個のエポキシ側基 を有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルポキシ ル基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モ 50

ノカルボン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部を エステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ 側基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製 ン、及び、リン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸 ジエステル又はこれらの混合物と反応させることによ り、上記未反応のエポキシ側基をリン酸陰イオンを有す る第4級アンモニウム塩基に変換することによって、不 飽和エステル基とリン酸陰イオンを有する第4級アンモ 二ウム塩基とを有する感光性不飽和エステル化合物を調 製し、該化合物を光重合開始剤と混合することを特徴と する感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 式1:

【化13】

特開平7-333848



\*ル側基を有する単位を少なくとも2個以上有するエポキ シ化合物を、式[]:

(II)

(1)

【化14】

【化15】

り、 n=2~15である) で表されるグリシジルエーテ\* CHR1=CR2COOH

(式中、R<sup>1</sup>は水素、メチル基又はフェニル基であり、 10 % 1 . R<sup>2</sup> は水素又はメチル基である)で表される重合性モノ

カルボン酸と反応させて、上式 I の単位の一部を式 II ※

(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰

り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であ

OCH2CHCH-OCOCR2=CHR1

★し、次に、該化合物における式 I の単位の残りを式IV: 【化16】

☆ (式中、R<sup>6</sup>はC·~C<sub>4</sub>アルキル基であり、qは1、2

る、式IIIで表される単位と式VI:

又は3である)で表されるリン酸、リン酸モノエステル 又はリン酸ジエステルと反応させることによって得られ

(III)

(式中、X、R'及びR'は上記と同一の意味を有する) の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの 単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製★20

NR3R4R5

(式中、Xは上記と同一の意味を有し、R3及びR1は、 それぞれ独立して、C1~C6アルキル基であり、R5は C·~C。アルキル基、C·~C。ヒドロキシアルキル基、 Ct~Ctアルキルアクリルアミド基又はベンジル基であ る) で表される第3級アミン及び式V:

【化17】

(R<sup>6</sup>O)<sub>2-0</sub>-#-(OH)<sub>2</sub> (V)

(式中、X、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>及びqは上記と同一の 意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式II 1で表される単位と式VIで表される単位とは、プロック 又はランダム状に組合わされており、一分子中におい て、式IIIで表される単位は1~14個、式VIで表され る単位は1~14個存在しており、その合計数はn個で ある感光性不飽和エステル化合物を調製し、該感光性不 飽和エステル化合物を光重合開始剤と混合することを特 徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品等の封止材や 接着剤等のコーティング材、特に印刷回路基板製造用の ソルダーレジスト材料等に利用可能な、4級アンモニウ 50 って、その機械特性及び密着性を更に向上させることが

ム塩基を含有する感光性不飽和エステル化合物、並びに かかる化合物を含む感光性樹脂組成物に関するものであ

[0002]

【化18】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】不飽和 エポキシエステル樹脂は、耐薬品性、耐水性、機械特 性、密着性等に優れているために、主としてコーティン グ用に用いられており、印刷回路基板製造用の液状フォ トソルダーレジスト材料のペース樹脂としても広く用い られている。とりわけ、グリシジル側基の一部をカルボ キシル化した不飽和エポキシエステル樹脂は、アルカリ 性水溶液に可溶なため、現像時に有機溶剤を使用する必 要がなく、更にエポキシ樹脂等と組み合わせることによ できるため、現在、液状フォトソルダーレジスト用樹脂 の主流となっている。しかしながら、樹脂組成物を液状 化する際に、脂肪族エステル、芳香族化合物等の有機溶 剤を使用するため、臭気、大気汚染、人体への影響等の 面で問題がある。

【0003】最近、このような問題点を解決すべく、水 を溶媒として用いる種々の樹脂系がソルダーレジストと して検討されており、例えば、カルボキシル基をアミン 等のアルカリで中和した水性アクリル樹脂が提案されて いるが、樹脂の耐熱性に劣るため、いまだ実用には至っ ていない。更に、エポキシ樹脂をカルボン酸及び3級ア ミンと反応させた4級アンモニウム塩基を有する水性樹 脂が報告されているが、接着性を付与する有機基がない ため、基板に対する接着性に劣り、また耐水性も十分で はない。

### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問 題点を解決する新規な感光性樹脂組成物を開発すべく鋭 意研究を重ねた結果、不飽和エポキシエステル化合物の エポキシ残基を第3級アミン及びリン酸化合物で反応さ 20 せることによって得られる感光性不飽和エステル化合物 をベースとして感光性樹脂組成物を調製することによ り、活性光線で露光後に水で現像できると共に、樹脂組 成物の希釈剤として安全性の面で問題がない水を使用す ることが可能であり、更に、樹脂系に第4級アンモニウ ム塩基及びリン酸基が導入されているために、密着性、\*

0-СН,СН - СН,

(式中、Xは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の繰 り返し単位のグリシジルエーテル側基を除く部分であ り、 $n=2\sim15$ 、好ましくは $n=2\sim10$ である)で※

CHR1=CR2COOH (式中、R'は水素、メチル基又はフェニル基であり、 R<sup>®</sup>は水素又はメチル基である)で表される重合性モノ カルボン酸と反応させて、上式 I の単位の一部を式II \*

OCH2CHCH2OCOCR2=CHR1

(式中、X、R1及びR1は上記と同一の意味を有する) の単位に変換することによって、式Iの単位と式IIIの 単位とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製☆  $NR^3R^4R^5$ 

(式中、Xは上記と同一の意味を有し、R3及びR1は、 それぞれ独立して、Cı~Co、好ましくはCiアルキル 基であり、 $R^5$ は $C_1 \sim C_6$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキ 50 アミド基又はベンジル基である)で表される第3級アミ

\*耐水性、機械的強度に優れた感光性樹脂組成物が得られ ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本 発明は、2個以上のエポキシ側基を有するエポキシ化合 物のエポキシ側基の一部を不飽和カルボン酸でエステル 化して得られる不飽和エポキシエステル化合物のエポキ シ側基の残りを、第3級アミン及び酸成分としてリン酸 又はリン酸モノエステル若しくはジエステルと反応させ て、リン酸陰イオンを有する4級アンモニウム塩基とす ることによって得られる感光性不飽和エポキシエステル 化合物、及びかかる化合物を含む感光性樹脂組成物に関 する。

【0005】本発明に係る感光性不飽和エポキシエステ ル化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ側基を 有するエポキシ化合物を、分子内に1個のカルボキシル 基と1個のエチレン性不飽和結合とを有する重合性モノ カルポン酸と反応させて、上記エポキシ側基の一部をエ ステル化して、不飽和エステル基と未反応のエポキシ側 基とを有する不飽和エポキシエステル化合物を調製し、 次に、該エポキシエステル化合物の未反応のエポキシ側 基を、第3級アミン、及び、リン酸、リン酸モノエステ ル若しくはリン酸ジエステル又はこれらの混合物と反応 させることによって調製することができる。

【0006】好ましい態様においては、本発明に係る感 光性不飽和エポキシエステル化合物は、式Ⅰ:

[化19]

(1)

※表されるグリシジルエーテル側基を有する単位を少なく とも2個以上有するエポキシ化合物を、式II:

【化20]

\*I: [作21] (II)

☆し、次に、該化合物における式 I の単位の残りを式IV: 【化22】

(III)

(IY)

ル基、Ci~Co、好ましくはCi~Coヒドロキシアルキ ル基、C1~C6、好ましくはC1~C1アルキルアクリル

ン及び式V: 【化23】

\*基であり、qは1、2又は3である)で表されるリン 酸、リン酸モノエステル又はリン酸ジエステルと反応さ せることによって得られるものであり、式111で表され る単位と式VI:

10

【化24】

(式中、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル\*

(式中、X、R³、R¹、R¹、R°及びqは上記と同一の 意味を有する)で表される単位とを有し、ここで、式II Iで表される単位と式VIで表される単位とは、プロック 又はランダム状に組合わされており、一分子中におい て、式111で表される単位は1~14個、好ましくは1 ~9個、式VIで表される単位は1~14個、好ましくは 1~9個存在しており、その合計数は n個である。

【0007】本発明に係る感光性不飽和エポキシエステ 20 ポキシ側基を有するエポキシ化合物は、式 1: ル化合物を合成するためには、まず、分子内に少なくと も2個のエポキシ側基を有するエポキシ化合物を、分子※

※内に1個のカルボキシル基と1個のエチレン性不飽和結 合とを有する重合性モノカルボン酸と反応させて、上記 エポキシ側基の一部をエステル化して、不飽和エステル 基と未反応のエポキシ側基とを有する不飽和エポキシエ ステル化合物を調製する。

【0008】好ましい態様においては、かかる反応のた めに用いることのできる、分子内に少なくとも2個のエ

【化25]

(1)

(式中、Xは上記で定義した通りであり、 $n=2\sim1$ 5、好ましくは $2\sim10$ である)で表すことができる。 [化26] 【0009】かかるエポキシ化合物としては、例えば式★30

(式中、Rは水素又はメチル基であり、n=2~15、 好ましくはn=2~10である) で表されるエポキシ樹☆ ☆脂、即ち、式 I における基Xが式VIII:

【化27】

(TITY)

で表される基である化合物、例えばフェノールノボラッ ク型エポキシ樹脂 (R=H) 又はオルソクレゾールノボ ラック型エポキシ樹脂 (R=CH₃)、具体的には、東 都化成製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN -704 (R=CH2、エポキシ当量=200、平均分 子量=1800)、YDCN-702 (R=CH3、工 ポキシ当量=200、平均分子量=1400)、日本化 薬製フェノールノボラック型エポキシ樹脂EPPN-2 CHR1=CR2COOH

01 (R=H、エポキシ当量=180、平均分子量=1 300) などが挙げられる。必要に応じて、これらのエ ポキシ化合物を混合して用いてもよい。

OTT

【0010】かかるエポキシ化合物のグリシジルエーテ ル側基の一部と反応させるのに用いられる重合性モノカ ルボン酸としては、式II:

【化28】

(II)

---594---

(式中、R1及びR2は上記で定義した通りである)で表 される、分子内にエチレン性不飽和結合とカルポキシル 基を有する化合物が用いられ、具体例としては、例えば アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が 挙げられる。また、必要に応じて、上記のような重合性 モノカルポン酸と他のカルポン酸とを併用してもよい。

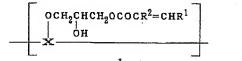
【0011】本発明におけるエポキシ化合物と重合性モ ノカルポン酸との反応比は、エポキシ基に対するカルボ キシル基の比率が0.1~0.95、好ましくは0.3 ~0.9となるような蚤比を用いる。エポキシ基に対す るカルボキシル基の比率が0.1以下になると光硬化性 が悪くなり、反対に 0.95を超えると、光硬化性は良 好になるが、その後の第3級アミン及び酸成分との反応 に供される残留エポキシ基の数が少なくなるため、これ らの成分との反応を経て合成される感光性不飽和エステ ル樹脂の水現像性が低下すると共に、該樹脂及び該樹脂 を含む組成物を水によって希釈することが困難又は不可

【0012】本発明におけるエポキシ化合物と重合性モ ノカルボン酸との反応において用いることのできる触媒 20 式 I の単位の一部がエステル化される。好ましい態様に としては、テトラエチルアンモニウムプロマイド、ジメ チルベンジルアミン、トリプチルアミン、イミダゾール\*

\*などのアミン類、トリエチルホスフィン、トリプチルホ スフィン、トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物 などが挙げられる。かかる反応においては反応溶媒を用 いる必要性はないが、反応を行いやすくするために溶媒 を用いることも可能であり、その場合には、安全性の面 で比較的問題のないアルコール性溶媒、例えばジエチレ ングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコー ルモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノブチルエーテル等を用いることが 好ましい。反応は、通常、50~150℃、好ましくは 70~120℃の温度で、カルボキシル基とエポキシ基 との反応が終了して、重合性モノカルボン酸がすべて消 費されるまで、加熱することによって行われる。この 際、反応中のアクリル基の重合を防止する目的で、キノ ン類、フェノール、多価フェノール類、ニトロ化合物の ような重合禁止剤を用いることもできる。

12

【0013】上記に説明したエポキシ化合物と重合性モ ノカルボン酸との反応により、エポキシ化合物における おいては、かかるエステル化された単位は式111: 【化29】



(式中、X、R1、R2は上記で定義した通りである)で 表すことができる。

【0014】次に、上記の反応によって得られた、不飽 30 和エポキシエステル化合物を、第3級アミン及び酸成分 としてリン酸、リン酸モノエステル若しくはリン酸ジエ ステルと反応させて、不飽和エポキシエステル化合物に※

### NR3R4R5

(式中、R³、R⁴及びR6は上記で定義した通りであ る)によって表すことができる。用いることのできる第 3級アミンとしては、特に制限はないが、反応性の点 で、シメチルアミノエタノール、シメチルプチルアミ ン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノプロビル アクリルアミドなどのジメチルアミノアルキル類が好適 である。

【0016】また、酸成分として用いられるリン酸、リ ン酸モノエステル若しくはリン酸ジエステルは、好まし くは式V:

$$\begin{array}{c}
O \\
(R^{\dagger}O)_{3-\alpha} - P - (OH)_{\alpha}
\end{array} \tag{V}$$

(式中、R6及びqは上記で定義した通りである)で表 すことができる。

※おける残留エポキシ基をリン酸陰イオンを有する第4級 アンモニウム塩基に変換する。

(III)

【0015】この反応において用いられる第3級アミン は、好ましくは式IV:

[化30]

(IV)

【0017】具体的に用いることのできるリン酸化合物 としては、リン酸、リン酸モノエチルエステル、リン酸 モノプチルエステル、リン酸モノオクチルエステルなど のリン酸モノアルキルエステル類、リン酸ジエチルエス テル、リン酸ジプチルエステル、リン酸ジオクチルエス テルなどのリン酸ジアルキルエステル類、あるいはこれ らの混合物、例えばリン酸モノエチルエステルとリン酸 ジエチルエステルとの混合物(例えば、城北化学製、J P-502)、リン酸モノブチルエステルとリン酸ジブ チルエステルとの混合物 (例えば、城北化学製、JP-504) などが挙げられ、これらは単独又は混合して用 いることができる。

【0018】かかる反応における各反応成分、即ち不飽 和エポキシエステル化合物、第3級アミン及びリン酸化 合物の量比は、不飽和エポキシエステル化合物中の残存 50 エポキシ基と第3級アミンのアミノ基とリン酸化合物の

リン酸基との比が、1:1:0.5~1となるようにす ることが好ましい。ここで、リン酸基の量比が0.5以 下では反応速度が遅く、また1以上では副反応が起こり 易いために望ましくない。反応温度は、室温から70℃ が好ましく、室温以下では反応に長時間を有し、また7 0℃以上では反応中に樹脂がゲル化し易い。反応の終点 は、IRによるエポキシピークの消失によって確認する\* \*ことができる。

【0019】この反応によって、不飽和エポキシエステ ル化合物における残留エポキシ基がリン酸陰イオンを有 する第4級アンモニウム塩基に変換される。このリン酸 陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基は、好ましく は式VI:

14

【化32】

(式中、X、R3、R4、R5、R6及びqは上記で定義し た通りである)で表すことができる。

【0020】上記の反応によって得られる本発明に係る 感光性不飽和エステル化合物は、好ましくは式川で表 される不飽和エステル化エポキシ側基を有する単位と、 好ましくは式VIで表されるリン酸陰イオンを有する第1 ラフト状に組み合わせて有するものであり、分子あたり のそれぞれの単位の数は、不飽和エステル化エポキシ側 基を有する単位が1~14個、好ましくは1~9個、リ ン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有する 単位が1~14個、好ましくは1~9個である。

【0021】上記の反応によって得られた本発明に係る 感光性不飽和エステル化合物は、不飽和エステル側基を 有しているために優れた光重合性を示し、且つ、リン酸 陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を有している ために、水溶性に優れている。

【0022】本発明に係る感光性不飽和エステル化合物 に、光重合開始剤を混合することによって、本発明に係 る感光性樹脂組成物を調製することができる。本発明の 感光性樹脂組成物において用いることのできる光重合開 始剤としては、例えば、2-エチルアントラキノン、2 ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン のようなキノン類、ベンゾインエーテル、ピパロインエ ーテル、アシロイエーテルのようなαーケタルドニルア ルコール類やエーテル類、α-フェニルペンゾイン、 α, α'-ジエトキシアセトフェノン、ペンゾフェノ ン、α、α'ージメトキシーαーモルホリノーメチルチ オフェニルアセトフェノン、ジエチルチオキサントン等 のケトン類が挙げられる。これらは、単独若しくは2種 類以上を混合して用いることができる。かかる光重合開 始剤の使用量は、感光性不飽和エステル化合物に対し て、1~50重量部、好ましくは2~20重量部であ

【0023】また、本発明の感光性樹脂組成物において は、組成物の密着性、耐水性、機械的強度をより向上さ せる目的で、熱硬化剤としてアミノ樹脂又はブロックト 50 かかる目的で用いることのできる光重合性モノマーの例

イソシアネートを含ませることができる。ここで、アミ ノ樹脂とは、メラミン、尿素、ベンゾグアナミンなどの アミノ基含有化合物にアルデヒドを反応させて得られる 初期縮合物であり、例としては、トリメチロールメラミ ン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラ ミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン、三和ケミカ 級アンモニウム塩基を有する単位とを、ランダム又はグ 20 ル社製メラミン樹脂、商品名:MW-30、MW-30 M, MW-22, MX-025, MX-031, MX-041などが挙げられる。これらのアミノ樹脂を用いる 場合には、アミノ樹脂と感光性不飽和エステル化合物と の反応を促進させる目的で酸を加えることが好ましい。 かかる目的で用いる酸としては、リン酸、塩酸、硫酸等 の無機酸類であってもよいが、パラートルエンスルホン 酸等の有機酸の方が金属に対する腐食性がないため、好 適である。また、本発明組成物において熱硬化剤として 用いることのできるブロックトイソシアネートとして は、プロックトトリレンジイソシアネート、ブロックト メチレンジイソシアネート、プロックトヘキサメチレン ジイソシアネートなどが挙げられる。感光性不飽和エス

> 【0024】更に、本発明の感光性組成物においては、 組成物の粘度を調整するために、希釈剤として、水のほ かに安全性の面で比較的問題のないアルコール性化合物 を使用することもできる。かかる目的で用いることので きるアルコール希釈剤としては、不飽和エポキシエステ ル化合物の合成時に用いられる溶媒であるジエチレング リコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモ ノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー テル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレ

テル化合物と、アミノ樹脂又はブロックトイソシアネー

トとの配合比は重量比で95:5~50:50が好適で

【0025】更に、組成物の光硬化性を向上させるため に、組成物中に光重合性モノマーを加えることができ る。かかる光重合性モノマーの添加量は、感光性不飽和 エステル化合物に対して50重量%以下が好適である。

ングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒ ドロキシプロピルアクリレート、N-ビニルピロリド ン、アクリロイルモルホリン、メトキシテトラエチレン グリコールアクリレート、メトキシボリエチレングリコ ールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレ ート、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロー ルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルア クリルアミド、N, N-シメチルアミノエチルアクリレ ート、メラミンアクリレート、ジエチレングリコールジ アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレー 10 従って測定したところ、0.15モルであった。 ト、プロピレングリコールジアクリレート、ジブロピレ ングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコー ルジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリ レート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロ フルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレー ト、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセ リンジグリシジルエーテルジアクリレート、ベンタエリ スリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテ トラアクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリ ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエ リスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレート に対応するメタクリレートなどが挙げられ、これらは単 独で又は混合して用いることができる。

【0026】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必 要に応じて、当該技術において公知の添加剤、例えば、 硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレー、アルミナ、水 酸化アルミニウム等の充填剤、フタロシアニングリー ン、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤、シリコ ーンオイル等のレベリング剤、密着促進剤、紫外線吸収 30 合禁止剤としてハイドロキノン0.05gを加えた後、 剤等を加えることができる。

[0027]

【発明の効果】上記のようにして製造される本発明に係 る感光性樹脂組成物は、リン酸陰イオンを有する第4級 アンモニウム塩基を含有しているために水現像及び水溶 媒の使用が可能であるので、従来のソルダーマスクで問 題となっていた臭気、大気汚染、人体への影響等の面で の問題が改善されると共に、基板への密着性、耐水性、 機械的強度に優れたコーティングを与える。

[0028]

【実施例】以下において、合成例、実施例及び比較例に よって本発明の好ましい態様を更に詳細に説明する。こ れらは、本発明の実施態様を示すものであり、本発明は これらの記載によって限定されるものではない。

【0029】 (不飽和エポキシエステル化合物の合成) (合成例1) クレゾールノポラック型エポキシ樹脂YD CN-702 (東都化成製、エポキシ当量=200、平 均分子量=1400) 200gをジエチレングリコール モノエチルエーテル150gに溶解し、重合禁止剤とし

1.2g(0.85モル)、テトラエチルアンモニウム プロマイド3.5gを添加し、空気を吹き込みながら9 0℃でアクリル化反応を行った。反応の終点は、フェノ ールフタレインを指示薬として、アルコール性水酸化力 リウムで滴定を行い、酸価が0となった点とした。41 4. 7gの淡褐色の液状生成物が得られた(収率100 %)。IR分析の結果、エステル基のC=O吸収に基づ くピークが1730cm<sup>-1</sup>付近に観察された。生成物の 残留エポキシ基の濃度をJIS7236-1986法に

【0030】(合成例2)クレゾールノボラック型エポ キシ樹脂YDCN-704(東都化成製、エポキシ当量 =200、平均分子量=1800) 200gをジエチレ ングリコールモノエチルエーテル150gに溶解し、重 合禁止剤としてハイドロキノン0.05gを加えた後、 アクリル酸57.6g(0.8モル)、テトラエチルア ンモニウムプロマイド3.5gを添加し、空気を吹き込 みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点 は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール レート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジ 20 性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった点と した。411.1gの淡褐色の液状生成物が得られた (収率100%)。IR分析の結果、エステル基のC= 〇吸収に基づくピークが1730cm<sup>-1</sup>付近に観察され た。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃 度を測定したところ、0.20モルであった。

> 【0031】(合成例3)フェノールノポラック型エポ キシ樹脂EPPN-201 (日本化菜製、エポキシ当量 =180、平均分子量=1300) 180gをジエチレ ングリコールモノエチルエーテル100gに溶解し、重 アクリル酸57.6g(0.8モル)、テトラエチルア ンモニウムプロマイド2.8gを添加し、空気を吹き込 みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の終点 は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコール 性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった点と した。340.9gの淡褐色の液状生成物が得られた (収率100%)。 LR分析の結果、エステル基のC= 〇吸収に基づくピークが1730cm-1付近に観察され た。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃 度を測定したところ、0.20モルであった。

【0032】(合成例4)クレゾールノボラック型エポ キシ樹脂YDCN-702 (東都化成製、エポキシ当量 =200、平均分子量=1400)200gをジエチレ ングリコールモノエチルエーテル150gに溶解し、重 合禁止剤としてハイドロキノンO. 05gを加えた後、 アクリル酸70.56g(0.98モル)、テトラエチ ルアンモニウムプロマイド3.5gを添加し、空気を吹 き込みながら90℃でアクリル化反応を行った。反応の 終点は、フェノールフタレインを指示薬として、アルコ てハイドロキノン0.05gを加えた後、アクリル酸6 50 ール性水酸化カリウムで滴定を行い、酸価が0となった 点とした。424.1g淡褐色の液状生成物が得られた (収率100%)。IR分析の結果、エステル基のC= O吸収に基づくピークが1730cm<sup>-1</sup>付近に観察され た。合成例1と同様にして生成物の残留エポキシ基の濃 度を測定したところ0.02モルであった。

【0033】(4級アンモニウム塩基を有する不飽和工 ポキシエステル化合物の合成)

(合成例5)合成例1で得られた不飽和エポキシエステ ル化合物414.75gに、ジメチルアミノエタノール 13. 35g、リン酸4. 95gを加え、50℃で24 時間反応させて、エポキシエステル化合物の残留エポキ シ基を反応させて、本発明に係るエポキシエステル側基 とリン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基とを 含有する不飽和エポキシエステル化合物433.0g を、淡褐色の液状生成物として得た(収率100%)。 生成物をIR分析にかけたところ、エポキシ基に基づく 9 1 0 c m· 「付近の吸収が完全に消失していた。この生 成化合物を、化合物1と称する。この化合物は、水によ って希釈することができた。

得られた不飽和エポキシエステル化合物と種々のアミン 及びリン酸化合物とを組み合わせて、不飽和エポキシエ ステル化合物の残留エポキシ基を反応させて、化合物2 ~ 7を得た。

【0035】 (実施例1) 428. 1gの化合物1に、 光重合開始剤イルガキュア907(チバガイギー製、 α, α'-ジメトキシ-α-モルホリノ-メチルチオフ ェニルアセトフェノン)及びDETX(日本化薬製、ジ エチルチオキサントン) を、それぞれ23g及び2.3 g、更に硬化剤としてアミノ樹脂 (三和ケミカル製、M 30 W-30メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導

体) 24g、硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸2 g、トリメチロールプロパントリアクリレート(東亜合 成製、M-309)24g、消泡剤としてシリコーンオ イル (東芝シリコーン製、TSA-750S) 5gを加 えて、本発明に係る感光性樹脂組成物を調製した。

18

【0036】 (実施例2~5、比較例1及び2) 以下、 同様にして、表2に示す種々の成分を用いて本発明に係 る種々の感光性樹脂組成物を調製し、それぞれの特性を 評価した。調製した感光性樹脂組成物を、印刷回路基板 上に、スクリーン印刷機を用いて膜厚20~30μmで 強布し、80℃で20分乾燥させてレジスト層を形成し た。レジスト層上に密着させたネガフィルムを通してU V露光し (露光条件:500mj/cm²)、未露光部 を、水道水を用いて2kg/cm2の圧力でスプレーす ることによって現像した。更に生成した画像を150℃ で30分熱硬化させた。得られた画像の鉛筆硬度は、硬 度の異なる三菱ユニ鉛筆をレジスト膜にあてて引っ掻 き、膜表面に傷ができる硬度により求めた。密着性は、 クロスカットを行い、通常のセロハンテープを密着させ 【0034】以下、表1に示すように、合成例 $1\sim4$ で 20 た後に引き剥がし、100個の升目のうち引き剥がされ なかった升目をカウントすることにより評価した。耐水 性 (煮沸試験) は、試料を100℃の沸騰水中に1時間 浸漬した後のレジスト膜の外観 (膨れ、白化等) を視認

> 【0037】比較例1及び2で得られた樹脂組成物に対 して、実施例1~5で得られた樹脂組成物は、優れた水 現像性を示し、硬度、密着性及び耐水性に優れたレジス ト膜を形成した。

[0038]

検査することにより評価した。

【表1】

19

## 表 1

## リン酸陰イオンを有する第4級アンモニウム塩基を育する 不飽和エポキシエステル化合物の合成

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物?
不飽和エポキシ		<del></del>		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		<del></del>	
エステル(g)	*						
合成例 1	414.75	414.75					414.75
合成例2			411. 15	411. 15			
合成例3					340. 45		•
合成例 4						424. 11	
アミン(g)			·····				
アミン1	13. 35	13. 35	17.8		17.8	1.78	13. 35
アミン2				28. 4			
リン酸化合物(g)							
リン酸 1	4. 95						
リン酸2		<b>15. 15</b>		20. 2	20. 2	2.02	
リン酸3			10. 0				
酢酸(g)							9. 0
反応条件				· 50℃/2	24時間		

注:アミン1=ジメチルアミノエタノール

アミン2=ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

リン酸1=リン酸

リン酸2=リン酸モノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルとの混合物、 JP-502(蚊北化学製、酸価 553 KOlmg/g)

リン酸3=リン酸モノエチルエステル

【表2】

22

表2:感光性樹脂組成物の配合と特性

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
不飽和エポキシ	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物
エステル(g)	428. 1	433.05	443. 25	449.15	459.71	427. 91	437.1
光重合開始剤(g)		·					
イルガキュア907	23	23	23	23	23	23	23
DETX	2. 3	2. 3	2.3	2.3	2. 3	2.3	2.3
消泡剤(g)							
TSA-750S	5	5	5	5	5	5	5
アミノ樹脂(g)			10 to				
WW-30	24	24		0	0	24	24
MW-22			24				
ブロックト	0	0	0	30	0	0	0
イソシアネート(g)							
硬化触媒(g)							
PTS	2	2	2	0	0	2	2
₩-309(g)	24	0	24	24	24	24	24
水現像性(30秒)	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
水希釈性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
鉛筆便度	4H	411	4H	4H	4H	· 4H	4K
密發性	100	100	100	100	100	100	50
(クロスカット/100)							
激沸試験(100℃/1h)	良奸	良奸	良好	良好	良好	良好	不良
							(ふくれ

イルガキュア907=チバガイギー製、α, α-ジメトキシ-α-モルホリノー メチルチオフェニルアセトフェノン;

DETX=日本化薬製、ジエチルチオキサントン;

TSA-750S=東芝シリコーン製、シリコーンオイル);

順-30=三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体;

顕-22=三和ケミカル製、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物の誘導体;

ブロックトイソシアネート = 日本ポリウレタン工業製、コロネートAPステーブル (トリレンジイ·ソシアネートタイプ);

PTS=パラトルエンスルホン酸;

M-809=東亜合成製、トリメチロールプロパントリアクリレート;

フロントページの統き